

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-268875

(P2000-268875A)

(43)公開日 平成12年9月29日(2000.9.29)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マコ-ド\*(参考)

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

Z 5 H 0 2 8

10/04

10/04

Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21)出願番号

特願平11-69219

(22)出願日

平成11年3月15日(1999.3.15)

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 久保木 貴 志

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会

社東芝川崎事業所内

(72)発明者 佐 藤 麻 子

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会

社東芝川崎事業所内

(74)代理人 100064285

弁理士 佐藤 一雄 (外3名)

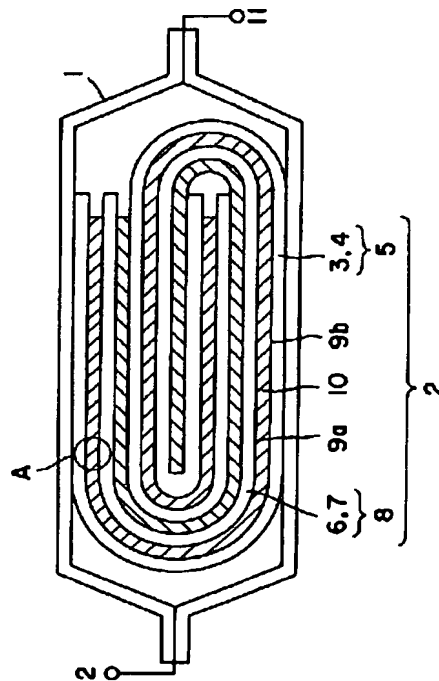
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 大容量化、大電流特性、低温特性およびサイクル性能にすぐれ、薄型化に特に好適な非水電解液二次電池及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 正極、セパレータおよび負極からなる電極群と非水電解液とを具備した薄型の非水電解液二次電池において、前記正極、セパレータおよび負極からなる電極群が2層以上に積層され、接着作用を有する高分子を含有することにより前記電極群が接合・固定されている二次電池であって、前記各層の界面に介在する接着作用を有する高分子の少なくとも一部が、複数の前記層の界面を介して、一つの層からこれに隣接する層の内部に延出して配向するように少なくとも2つの層にまたがって存在していることを特徴とする非水電解液二次電池を製造するにあたり、分子同士が結合して分子量を増加させることができる官能基を有する重合性化合物を前記電極群に含浸させる工程と、このようにして含浸させた前記重合性化合物の分子量を増加させる工程を含むことを特徴とする方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】正極、セパレータおよび負極からなる電極群と非水電解液とを具備した薄型の非水電解液二次電池において、前記正極、セパレータおよび負極からなる電極群が2層以上に積層され、接着作用を有する高分子を含有することにより前記電極群が接合・固定されている二次電池であって、前記各層の界面に介在する接着作用を有する高分子が、複数の前記層の界面を介して、一つの層からこれに隣接する層の内部に延出して配向するように少なくとも2つの層にまたがって存在していることを特徴とする、非水電解液二次電池。

【請求項2】分子同士が結合して分子量を増加させることができる官能基を有する重合性化合物を前記電極群に含浸させる工程と、このようにして含浸させた前記重合性化合物の分子量を増加させる工程を含むことを特徴とする、請求項1に記載の非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項3】前記重合性化合物の分子量が、26以上20000以下である、請求項2に記載の非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項4】前記重合性化合物において、分子同士が結合して分子量を増加させることができる官能基が、エポキシ基、アミノ基、アミド基、カルボン酸基、エステル基、エーテル基、酸無水物基、ニトリル基、エチレン基およびアセチレン基からなる群から選ばれた少なくとも1種である、請求項2に記載の非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項5】前記重合性化合物の分子量を増加させる工程が、加熱、加圧より選ばれる少なくともひとつの操作を含む、請求項2に記載の非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項6】前記重合性化合物を含浸させる工程において、該化合物を溶媒に溶解し、かつ、前記溶媒の沸点が140℃以下である、請求項2に記載の非水電解液二次電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二次電池に関し、特に薄型の非水電解液二次電池およびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】現在、携帯電話などの携帯機器向けの非水電解液二次電池として、薄型リチウムイオン二次電池が商品化されている。この電池は、正極にリチウムコバルト酸化物(LiCoO<sub>2</sub>)、負極に黒鉛質材料や炭素質材料、電解液にリチウム塩を溶解した有機溶媒、セパレータに多孔質膜が用いられている。

【0003】携帯機器の薄型化に伴って電池の厚さを薄くすることが要望されているものの、厚さ3mm以下の薄型リチウムイオン二次電池の実用化は困難である。こ

のため、従来よりポリマー電解質を用いたカードタイプのリチウム二次電池が提案され、実用化開発が進められている。

【0004】しかしながら、ポリマー電解質を用いたリチウム二次電池は、ポリマーに非水電解液が保持されたゲル状ポリマーであるため、非水電解液を用いるリチウム二次電池に比べて電極界面のインピーダンスが大きく、かつリチウムイオン伝導度が低いという問題点がある。また、リチウムイオン移動度を高めるために厚さを薄くすると、正負極の活物質質量が減少するため、エネルギー密度が低下するという問題点を生じる。

【0005】従って、ポリマー電解質を用いたリチウム二次電池は、非水電解液が溶液、液状の状態で含浸されている薄型リチウム二次電池に比べて体積エネルギー密度、大電流特性および低温特定が劣るという問題点がある。

【0006】これらの問題を解決するために、正極及びセパレータ間と、負極及びセパレータ間に多孔質の接着層が介在するリチウム電池が提案された。このリチウム電池は、ポリマー電解質を用いたリチウム二次電池と比較して、体積エネルギー密度、大電流特性および低温特定が優れているものであった。前記接着剤には高分子材料が用いられており、電極シートに高分子の溶液を塗布してから捲回して正極、負極、セパレータからなる電極群を作製した後に、減圧加熱乾燥により溶媒を除去するか、若しくは正極、負極、セパレータからなる電極群を作製して外装材に挿入した後に高分子溶液を注液し、減圧加熱乾燥により溶媒を除去する、という手法が取られていた。このため、減圧加熱乾燥により溶媒を除去するさいに高分子の配向性が低下、非晶質化してしまい、その結果充放電を繰り返していくと高分子の非晶質部分が膨潤してしまい、サイクル寿命が十分でないという問題があった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、大容量、大電流特性、低温特性にすぐれ、薄型化に特に好適であって、しかもすぐれたサイクル性能を有する非水電解液二次電池及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明に係る非水電解液二次電池は、正極、セパレータおよび負極からなる電極群と非水電解液とを具備した薄型の非水電解液二次電池において、前記正極、セパレータおよび負極からなる電極群が2層以上に積層され、接着作用を有する高分子を含有することにより前記電極群が接合・固定されている二次電池であって、前記各層の界面に介在する接着作用を有する高分子の少なくとも一部が、複数の前記層の界面を介して、一つの層からこれに隣接する層の内部に延出して配向するように少

なくとも2つの層にまたがって存在していることを特徴とする。

【0009】上記のような構造を有する本発明の非水電解液二次電池は、分子同士が結合して分子量を増加させることができる官能基を有する重合性化合物を前記電極群に含浸させる工程と、このようにして含浸させた前記重合性化合物の分子量を増加させる工程を含む方法によって製造することができる。

【0010】本発明の好ましい態様においては、上記重合性化合物の分子量は、26以上20000以下である。

【0011】さらに、本発明の好ましい態様においては、上記重合性化合物において、分子同士が結合して分子量を増加させることができる官能基は、エポキシ基、アミノ基、アミド基、カルボン酸基、エステル基、エーテル基、酸無水物基、ニトリル基、エチレン基およびアセチレン基からなる群から選ばれた少なくとも1種である。

【0012】さらにまた、本発明の他の好ましい態様においては、上記重合性化合物の分子量を増加させる工程が、加熱、加圧より選ばれる少なくともひとつの操作を含む。

【0013】また、本発明のさらに他の好ましい態様においては、上記重合性化合物を含浸させる工程において、該化合物を溶媒に溶解し、かつ、該溶媒の沸点は、140℃以下である。

【0014】

【発明の実施の態様】以下、本発明に係わる非水電解液二次電池（例えば、薄型リチウムイオン二次電池）を、添付図面を参照して詳細に説明する。

【0015】例えば、ラミネートフィルムからなる外装材1内には、電極群2が収納されている。前記電極群2は、例えば多孔性導電性基板からなる集電体3に正極層4が担持された構造を有する正極5と、例えば多孔性導電性基板からなる集電体6に負極層7が担持された構造を有する負極8と、前記正極層4及び前記負極層7にそれぞれ接着された多孔質の接着層9a、9bと、両面に前記多孔質の接着層9a、9bが接着されているセパレータ10とから構成される。非水電解液1は、前記外装材1内に収納されている。正極端子11は、一端が前記正極5に接続され、かつ他端が前記外装材1から延出されている。一方、負極端子12は、一端が前記負極8に接続され、かつ他端が前記外装材1から延出されている。

【0016】本発明の非水電解液二次電池は、図3の断面概念図に示すように、正極31、セパレータ32および負極33からなる電極群の各層の界面に介在する接着作用を有する高分子34の少なくとも一部が、図示のように、複数の層の界面を介して、一つの層からこれに隣接する層（2またはそれ以上の多層）の内部に延出して

配向するように少なくとも2つの層にまたがって存在している。このような構造は、後述するように、重合性のモノマーを電極群に含浸させたのち、これを重合させることによって得ることができる。したがって、本発明による非水電解液二次電池の製造方法は、分子同士が結合して分子量を増加させることができる官能基を有する重合性化合物を前記電極群に接触ないし含浸させる工程と、このようにして接触ないし含浸させた前記重合性化合物の分子量を増加させる工程を含む方法からなる。

【0017】高分子バインダーの溶液を注液したのち、これを乾燥させる従来の方法においては、高分子が部分的に凝集する等して分子中に非晶質の部分が形成され易くなる。このような非晶質部分が形成されると、電池特性（特にサイクル性能）が低下するという問題が生じる。

【0018】本発明においては、重合性のモノマーないし重合性化合物をあらかじめ電極群に含浸させた後にこれを重合してポリマー化するようにしたので、上記のような問題を解消することができるとともに、図3に示されているように、接着性高分子によるアンカー効果によって電極群の各層間の接着はより強固になり、層間の接着層9a、9bを除くことが可能となるため、低抵抗化を含めた電池特性の向上を図ることができる点においてすぐれている。

【0019】次に、前記正極5、前記負極8、前記セパレータ10、前記多孔質の接着層9a、9bおよび前記非水電解液について詳しく説明する。

【0020】1) 正極5

この正極5は活物質を含む正極層4が集電体3に担持された構造を有する。前記正極5は、例えば、正極活物質に導電剤及び結着剤を適当な溶媒に懸濁し、この懸濁物を集電体に塗布、乾燥して薄板状にすることにより作製される。

【0021】前記正極活物質としては、種々の酸化物、例えば二酸化マンガン、リチウム含有マンガン酸化物、リチウム含有マンガンアルミニウム酸化物、リチウム含有マンガン鉄酸化物、リチウム含有マンガンアルミニウム鉄酸化物、リチウム含有ニッケル酸化物、リチウム含有コバルト化合物、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物、リチウム含有鉄酸化物、リチウム含有バナジウム酸化物や、二硫化チタン、二硫化モリブデンなどのカルコゲン化合物などを挙げることができる。中でも、リチウム含有コバルト酸化物（例えば、 $\text{LiCoO}_2$ ）、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物（例えば、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ）、リチウム含有マンガン酸化物（例えば、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMnO}_2$ ）を用いると、高電圧が得られるために好ましい。

【0022】前記導電剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛などを挙げることができる。

10

20

30

40

50

【0023】前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、エチレン-プロピレン-ブタジエンゴム（EPBR）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）などを用いることができる。

【0024】前記正極活物質、導電剤及び結着剤の配合割合は、正極活物質80～95重量%、導電剤3～20%、結着剤2～7重量%の範囲にすることが好ましい。前記集電体としては、前述したような多孔質構造の導電性基板か、あるいは無孔の導電性基板を用いることができる。これら導電性基板は、例えば、アルミニウム、ステンレス、またはニッケルから形成することができる。

【0025】中でも、直径3mm以下の孔が10cm<sup>2</sup>当たり1個以上の割合で存在する二次的な多孔質構造を有する導電性基板を用いることが好ましい。すなわち、導電性基板に開孔された孔の直径が3mmよりも大きくなると、十分な正極強度が得られなくなる恐れがある。一方、直径3mm以下の孔の存在割合が前記範囲よりも小さくなると、電極群に非水電解液を均一に滲透させることが困難になるために、十分なサイクル寿命が得られなくなる恐れがある。孔の直径は、0.1mm～1mmの範囲にすることがより好ましい。また、孔の存在割合は、10cm<sup>2</sup>あたり10～20個の範囲にすることがより好ましい。

【0026】前述した直径3mm以下の孔は、電極活物質を塗工する前に存在していても良いし、電極活物質を塗工した後に作製してもよい。

【0027】前述した直径3mm以下の孔が10cm<sup>2</sup>当たり1個以上の割合で存在する二次元的な多孔質構造を有する導電性基板は、厚さを15～100μmの範囲に擦ることが望ましい。厚さを15μm未満にすると、十分な正極強度が得られなくなる恐れがある。一方、厚さが100μmを越えると、電池重量及び電極群の厚さが増加し、薄型二次電池の重量エネルギー密度や、体積エネルギー密度を十分に高くすることが困難になる恐れがある。厚さのより好ましい範囲は、30～80μmである。

#### 【0028】2) 負極8

前記負極は負極層7が集電体6に担持された構造を有する。

【0029】前記負極8は、例えば、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物と結着剤とを溶媒の存在下で混練し、得られた懸濁物を集電体に塗布し、乾燥した後、所望の圧力で1回プレスもしくは2～5回多段階プレスすることにより作製することができる。

【0030】前記炭素質物としては、黒鉛、コークス、炭素繊維、球状炭素などの黒鉛質材料もしくは炭素質材料、熱硬化性樹脂、等方系炭素繊維、メソフェーズ小球体などに500～3000℃で熱処理を施すことにより得られる黒鉛質材料または炭素質材料を2000℃以上

にすることにより得られ、(002)面の面間隔d002が0.340nm以下である黒鉛結晶を有する黒鉛質材料を用いるのが好ましい。このような黒鉛質材料を炭素質物として含む負極を備えた非水電解液は、電池容量および大電流特性を大幅に向上することができる。前記面間隔d002は、0.336nm以下であることがさらに好ましい。

【0031】前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、エチレン-プロピレン-ブタジエンゴム（EPBR）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）などを用いることができる。

【0032】前記炭素質物および前記結着剤の配合割合は、炭素質物80～98重量%、結着剤2～20重量%の範囲であることが好ましい。特に、前記炭素質物は負極を作製した状態で5～20g/m<sup>2</sup>の範囲にすることが好ましい。

【0033】前記集電体としては、前述したような多孔質構造の導電性基板、あるいは無孔の導電性基板を用いることができる。これら導電性基板は、例えば、銅、ステンレス、またはニッケルから形成することができる。

【0034】中でも、直径3mm以下の孔が10cm<sup>2</sup>当たり1個以上の割合で存在する二次元的な多孔質構造を有する導電性を用いることが好ましい。すなわち、導電性基板の孔の直径が3mmよりも大きくなると、十分な負極強度が得られなくなる恐れがある。一方、直径3mm以下の孔の存在割合が前記範囲よりも小さくなると、電極群に非水電解液を均一に浸透させることが困難になるために、十分なサイクル寿命が得られなくなる恐れがある。孔の直径は、0.1mm～1mmの範囲にすることがより好ましい。また、孔の存在割合は、10cm<sup>2</sup>あたり10～20個の範囲にすることがより好ましい。

【0035】前述した直径3mm以下の孔は、電極活性物質を塗工する前に存在していても良いし、電極活物質を塗工した後に作製してもよい。

【0036】前述した直径3mm以下の孔が10cm<sup>2</sup>当たり1個以上の割合で存在する二次元的な多孔質構造を有する導電性基板は、厚さを10～50μmの範囲にすることが望ましい。厚さを10μm未満にすると、十分な正極強度が得られなくなる恐れがある。一方、厚さが50μmを越えると、電池重量および電極群の厚さが増加し、薄型二次電池の重量エネルギー密度や、体積エネルギー密度を十分に高くすることが困難になる恐れがある。

【0037】前記負極としては、前述したリチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物を含むものの他に、金属酸化物か、金属硫化物か、もしくは金属窒化物を含むものや、リチウム金属またはリチウム合金からなるものを用

10

20

30

40

50

いることができる。

【0038】前記金属酸化物としては、例えば、スズ酸化物、ケイ素酸化物、リチウムチタン酸化物、ニオブ酸化物、タングステン酸化物などを挙げることができる。

【0039】前記金属硫化物としては、例えば、スズ硫化物、チタン硫化物などを挙げることができる。

【0040】前記金属窒化物としては、例えば、リチウム鉄窒化物、リチウムマンガン窒化物などを挙げることができる。

【0041】前記リチウム合金としては、例えば、リチウムアルミニウム合金、リチウムスズ合金、リチウム鉛合金、リチウムケイ素合金などを挙げることができる。

【0042】3) セパレータ10

前記セパレータ10としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンまたはPVdFを含む多孔質フィルムや、合成樹脂性不織布などを用いることができる。中でも、ポリエチレンか、あるいはポリプロピレン、または両者からなる多孔質フィルムは、二次電池の安全性を向上できるため、好ましい。

【0043】前記セパレータの厚さは、30 $\mu$ m以下にすることが好ましい。厚さが30 $\mu$ mを越えると、正負極間の距離が大きくなって内部抵抗が大きくなる恐れがある。また、厚さの下限値は、5 $\mu$ mにすることが好ましい。厚さを5 $\mu$ m未満にすると、セパレータの強度が著しく低下して内部ショートが生じ易くなる恐れがある。厚さの上限値は、25 $\mu$ mにすることがより好ましく、また、下限値は10 $\mu$ mにすることがより好ましい。

【0044】前記セパレータは、120℃、1時間での熱収縮率を20%以下にすることが好ましい。前記熱収縮率が20%を越えると、正負極およびセパレータの接着強度を十分なものにすることが困難になる恐れがある。前記熱収縮率は、15%以下にすることがより好ましい。

【0045】前記セパレータは、多孔度を30~60%の範囲にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。多孔度を30%未満にすると、セパレータにおいて高い電解液保持性を得ることが困難になる恐れがある。一方、多孔度が60%を越えると、十分なセパレータ強度を得られなくなる恐れがある。多孔度のより好ましい範囲は、35~50%である。

【0046】前記セパレータは、空気透過率が600秒/100cm<sup>3</sup>以下であることが好ましい。空気透過率が600秒/100cm<sup>3</sup>を越えると、セパレータにおいて高いリチウムイオン移動度を得ることが困難になる恐れがある。また、空気透過率の下限値は、100秒/100cm<sup>3</sup>にすることが好ましい。空気透過率を100秒/100cm<sup>3</sup>未満にすると、十分なセパレータ強度を得られなくなる恐れがあるからである。空気透過率の上限値は500秒/100cm<sup>3</sup>にすることがより好

ましく、また、下限値は150秒/100cm<sup>3</sup>にすることが好ましい。

【0047】4) 多孔質の接着層9a、9b

この多孔質の接着層9a、9bは、非水電解液に溶解せず、また非水電解液を保持した状態で高い接着性を維持できる材料から形成されていることが望ましい。さらに、かかる材料は、リチウムイオン伝導性が高いとなお好ましい。具体的には、前記多孔質の接着層は、主にポリアクリロニトリル、ポリアクリレート、ポリアクリル酸、ポリメタクリレート、ポリメタクリル酸、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル等のようにエチレン基を含有する原料から得られる高分子、またはポリエチレンオキシド等のようにエポキシ基を含有する原料から得られる高分子から形成されていることが好ましい。本発明においては、図3に示すように高分子34の一部が強いアンカー効果をもたらしているため、この多孔質の接着剤9a、9bは存在しなくてもよい。

【0048】5) 非水電解液

前記非水電解液は、非水溶媒に電解質を溶解することにより調整される液体状電解液である。

【0049】前記非水溶媒としては、リチウム二次電池の溶媒として公知の非水溶媒を用いることができ、特に限定はされないが、プロピレンカーボネート(PC)やエチレンカーボネート(EC)と前記PCやECより低粘度でありかつドナー数が18以下である1種以上の非水溶媒(以下第2溶媒と称す)との混合溶媒を主体とする非水溶媒を用いることが好ましい。

【0050】前記第2種の溶媒としては、例えば鎖状カーボネートが好ましく、中でもジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、ジエチルカーボネート(DEC)、プロピオン酸エチル、プロピオン酸メチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン( $\gamma$ -BL)、アセトニトリル(AN)、酢酸エチル(EA)、トルエン、キシレンまたは酢酸メチル(MA)などが挙げられる。これらの第2の溶媒は、単独または2種以上の混合物の形態で用いることができる。特に、前記第2種の溶媒はドナー数が15.5以下であることがより好ましい。

【0051】前記第2溶媒の粘度、25℃において28mp以下であることが好ましい。

【0052】前記混合溶媒中の前記ECまたはPCの配合量は、体積比で10~80%であることが好ましい。より好ましい前記ECまたはPCの配合量は体積比率で20~75%である。

【0053】前記混合溶媒のより好ましい組成は、ECと $\gamma$ -BL、ECとMEC、ECとPCとMEC、ECとMECとDEC、ECとMECとDMC、ECとMECとPCとDECの混合溶媒で、MECを含有する場合、MECの体積比率は30~80%とすることが好ま

しい。より好ましいMECの体積比率は、40～70%の範囲である。

【0054】前記非水電解液に含まれる電解質としては、例えば過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)、六フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)、ホウフッ化リチウム(LiBF<sub>4</sub>)、六フッ化砒素リチウム(LiAsF<sub>6</sub>)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)、ビストリフルオロメチルスルホンリイミドリチウム[LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]などのリチウム塩(電解質)が挙げられる。中でもLiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>を用いるのが好ましい。

【0055】前記電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、0.5～2.0モル/lとすることが望ましい。

【0056】前記非水電解液の量は、電池単位容量(Ah)当たり2～6gにすることが望ましい。これは、次のような理由によるものである。非水電解液量を2g/Ah未満にすると、正極と負極のイオン伝導度を十分に保つことができなくなる恐れがある。一方、非水電解液量が6g/Ahを越えると、電解液量が多量になってラミネートフィルムによる封止が困難になる恐れがある。非水電解液量のより好ましい範囲は、4～5.5g/Ahである。

【0057】以下、本発明に係る非水電解液二次電池の製造方法についてさらに具体的に説明する。

【0058】まず、正極と負極とセパレータが渦巻状に配置された扁平型の電極群を作製する。これを外装缶に挿入し、分子同士が結合して分子量が増加させることができる官能基を有する重合性化合物を注液する。この溶液には必要に応じて重合開始剤を添加することができる。

【0059】次に、前記化合物の分子量を増加させた後に電池を常圧ないし減圧状態で、室温ないし加熱して乾燥する。さらに非水電解液を注入して密封することにより薄型非水電解液二次電池を製造する。

【0060】前記分子同士が結合して分子量が増加させることができる官能基を有する化合物とは、分子量が小さい物質であり、具体的な分子量としては20000以下の物質が好ましい。これは、次のような理由によるものである。化合物を注液するためには液体状である必要があるが、分子量が20000を超えると溶媒に対する溶解度が低下してしまい、液体状態にするためにはDMF、DMAc、DMSOなどの極性の高い溶媒を使用する必要がある。そのため溶液の粘度が高くなってしまい、注液の際に電極群全体に溶液を浸透させることが困難となり、その結果溶媒を除去する際に高分子の配向性が乱れ、非晶質部分が増加し、充放電を繰り返すうちに高分子が膨潤してしまい、サイクル性能が低下してしまう。また、溶媒を除去するのが困難となり、電池内部に溶媒が残存してサイクル性能を低下させるという問題が発生する。一方、化合物の分子量が20000以下の場

合、沸点の低い溶媒に溶解して溶液状とすることもでき、また化合物自身が液体であれば溶媒を用いずに用いることができる。溶液の粘度が低いために電極群の全面に化合物溶液を行き渡らせることが可能となり、分子量を増加させた後には配向性の高く、充放電を繰り返しても膨潤しない高分子が得られる。また、沸点の低い溶媒が使用できるので、溶媒の除去が容易となり、溶媒によるサイクル性能の低下を抑制することができる。また、化合物が液体であれば溶媒を使用せずに用いることが可能となり、同様に溶媒によるサイクル性能の低下を抑制することができる。

【0061】また、重合性化合物の分子量の下限は26とすることがさらに望ましい。これは、次のような理由によるものである。分子量が小さければ溶媒に対する溶解性が向上し、また溶媒を用いずにこれを用いることが可能となるが、分子量が小さすぎると室温で気体になってしまう。分子量が26よりも小さくなると溶媒への溶解性が低下し、また液化する圧力も上昇して実用には不向きとなる。一方、分子量が26以上の場合、室温で気体状態の物質であっても溶媒に溶解させたり圧力を加えることにより液体状態として用いることができる。

【0062】前記分子同士が結合して分子量が増加させることができる官能基とは、具体的にはエポキシ基、アミノ基、アミド基、カルボン酸基、エステル基、エーテル基、酸無水物基、ニトリル基、エチレン基、アセチレン基等を挙げることができる。官能基は、分子一つ当たり一つ備えられていればよく、また2つ以上備えられていてもよい。官能基は、分子の末端に結合していてもよいし、分子の中央部分に備わっていてもよい。

【0063】前記低分子量の化合物としては、具体的には、1,3-ジオキサソラン、4-メチル-1,3-ジオキサソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、オクタメチルシクロテトラシロキサン、塩化ホスホニトリル、ジアゾメタン、ジアゾエタン、フェニルジアゾメタン、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o-クロロスチレン、m-クロロスチレン、p-クロロスチレン、o-メトキシスチレン、m-メトキシスチレン、p-メトキシスチレン、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸iso-プロピル、メタクリル酸n-ペンチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、シアン化ビニリデン、メチルビニルケトン、N-ビニルピロリドン、2-ビニルイミダゾール、N-メチル-2-ビニルイミダゾール、N-ビニルイミダゾール、2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、4-ビ

ニルピリジン、N-ビニルカルバゾール、ビニルイソシアナート、アクロレイン、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸フェニル、アクリル酸シクロヘキシル、 $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル、アクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル、アクリルアミド、ビニレンカーボネート、フッ化ビニリデン、無水マレイン酸、二酸化硫黄、エチレン、プロピレン、1-ブテン、cis-2-ブテン、trans-2-ブテン、イソブテン、ブタジエン、イソブチレン、クロロブレン、イソブレン、ジビニルベンゼン、シス-1, 5-シクロオクタジエン、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、 $\beta$ -クロロエチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、p-メチルフェニルビニルエーテル、p-クロロフェニルビニルエーテル、p-プロモフェニルビニルエーテル、p-ニトロフェニルビニルエーテル、p-メトキシフェニルビニルエーテル等から単独あるいは2~5種類の混合物を好ましく用いることができる。

【0064】前記混合物とは、具体的にはスチレン-メタクリル酸メチル、スチレン-ジビニルベンゼン、スチレン-ブタジエン、スチレン-無水マレイン酸、プロピレン-二酸化硫黄、塩化ビニル-酢酸ビニル、アクリロニトリル-ブタジエン、ヘキサメチレンジイソシアナート-ブタンジオール、オクタメチレンジイソシアナート-ノナメチレンジアミン、ヘキサメチレンジメルカプタン-1, 5-ヘキサジエン等の混合物を挙げることができる。

【0065】前記化合物の分子量を上げる際には、反応時間を短縮するために重合開始剤あるいは重合触媒を用いることができる。具体的には、過酸化ベンゾイル、化硫酸カリウム、化硫酸アンモニウム、t-ブチルヒドロペルオキシド、過酸化ジ-t-ブチル、クメンヒドロペルオキシド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサカルボニトリル、三フッ化ホウ素ジエチルエチルエーテラート、塩化アルミニウム、塩化第二スズ、四塩化チタン、n-ブチルリチウム、ナフタレンナトリウム等を用いることができる。

【0066】前記溶媒には、沸点140℃以下の有機溶媒を用いることが望ましい。かかる有機溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、シクロヘキサン、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、isopropylアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、酢酸、酢酸エチル、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、二硫化炭素等を上げることができる。有機溶媒の沸点が140℃を越えると、100℃以下の温度で溶媒の蒸発乾燥を速やかに行なうことが困難になる恐

れがある。また、有機溶媒の沸点の下限は、0℃にすることが好ましい。有機溶媒の沸点を0℃未満にすると、室温で気体となってしまう、取り扱いが困難となるためである。また、前記溶媒は、前記化合物が液体である場合には用いなくてもよい。

【0067】前記乾燥は、100℃以下に加熱して行なうことが好ましい。これは、次のような理由によるものである。前記電池を加熱すると、溶媒の蒸発乾燥が促進されるため、好ましい。しかしながら、加熱温度が100℃を越えると、前記セパレータが大幅に熱収縮する恐れがある。熱収縮が大きくなると、セパレータが反るため、正極、負極およびセパレータと、多孔質な接着層とを強固に接着することが困難になる。また、前述した熱収縮は、ポリエチレンまたはポリプロピレンを含む多孔質フィルムからなるセパレータを用いる場合に顕著に生じ易い。

【0068】

【実施例】以下、本発明の実施例を前述した図面を参考して詳細に説明する。

## 20 実施例1

平均粒径5 $\mu$ mのリチウムコバルト酸化物(Li<sub>x</sub>CoC<sub>2</sub> (0.8 $\leq$ x $\leq$ 1))粉末91重量%、アセチレンブラック3重量%、グラファイト3重量%、ポリフッ化ビニリデン3重量%をN-メチルピロリドンに加えて混合してスラリーとし、このスラリーを25 $\mu$ mのアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布後、熱風乾燥してN-メチルピロリドンを除去した後、10cm<sup>2</sup>当たり直径0.5mmの穴を15個の割合であけて、さらにプレスすることにより電極密度3g/cm<sup>3</sup>の正極を作製した。

【0069】また、炭素質材料として3000℃で熱処理したメソフェーズピッチ系炭素繊維(繊維径が8 $\mu$ m、平均繊維長が20 $\mu$ m、平均面間隔(d002)が0.3360nm、BET法による比表面積が2m<sup>2</sup>/g)の粉末97重量%をスチレンブタジエンゴム2重量%およびカルボキシメチルセルロース1重量%と共に混合し、水を溶媒として使用してスラリーとし、これを銅箔からなる集電体の両面に塗布後、乾燥した。このシートに10cm<sup>2</sup>当たり直径0.5mmの穴を15個の割合であけて、さらにプレスすることにより電極密度が1.3g/cm<sup>3</sup>の負極を作成した。

【0070】セパレータとして、厚さが25 $\mu$ mで、120℃、1時間での熱収縮率が18%で、多孔度が40%のポリエチレン-ポリプロピレン製多孔質フィルムを用意した。

【0071】前記正極、前記セパレータおよび前記負極シートをそれぞれこの順序で積層した後、渦巻き状に捲回して円筒形状の電極群を作成し、さらにプレスすることにより扁平型電極群を得た。

【0072】化合物溶液として、蒸留したメタクリル酸

10 ml に対してアゾビスイソブチロニトリルを 0.05 g の割合で加えた溶液を用意した。この溶液は長時間の保管を避け、できるだけ速く使用しなければならない。前記電極群を袋状ラミネートフィルム内に収納し、前記化合物溶液 1 g を加え、電池を 2 枚のステンレス製板で挟み、電池形状を板状に整えた。これを密閉加圧容器（オートクレーブ）に封入し、窒素ガスボンベから窒素ガスを導入し、容器の圧力を 100 気圧とした。密閉加圧容器を 80℃ で 10 時間加熱し、化合物の分子量を増加させた。反応終了後に窒素ガスを放出し、さらに容器を減圧にして未反応のメタクリル酸を除去した。密閉容器から取り出した電池は、80℃ で 12 時間真空乾燥した。

【0073】非水電解液として、六フッ化リン酸リチウム（LiPF<sub>6</sub>）をエチレンカーボネート（EC）とメチルエチルカーボネート（MEC）の混合溶媒（混合体積比率 1：2）に 1 リットルあたり 1 モル溶解して非水電解液を調整した。

【0074】真空加熱乾燥した電池に電池容量 1 Ah 当たり前記非水電解液 5 g を注液、ラミネートフィルムを封じることにより、厚さ 2 mm、幅 50 mm、高さ 86 mm の薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

#### 【0075】実施例 2

化合物溶液として、蒸留した酢酸ビニル 10 ml に対してアゾビスイソブチロニトリルを 0.05 g の割合で加えた溶液を用いたこと以外は、前述した実施例 1 と同様の手法で、実施例 1 と同様な構成の薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

#### 【0076】実施例 3

化合物溶液として、蒸留したアクリロニトリル 10 ml に対してアゾビスイソブチロニトリルを 0.05 g の割合で加えた溶液を用いたこと以外は、前述した実施例 1 と同様の手法で、実施例 1 と同様な構成の薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

#### 【0077】実施例 4

化合物溶液として、蒸留したビニルピロリドン 10 ml に対してアゾビスイソブチロニトリルを 0.05 g の割合で加えた溶液を用いたこと以外は、前述した実施例 1 と同様の手法で、実施例 1 と同様な構成の薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

#### 【0078】実施例 5

化合物溶液として、蒸留したスチレン 10 ml に対してアゾビスイソブチロニトリルを 0.05 g の割合で加えた溶液を用いたこと以外は前述した実施例 1 と同様の手

法で、実施例 1 と同様な構成の薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

#### 【0079】実施例 6

化合物溶液として、トルエン 10 ml に対して無水マレイン酸 3.57 g、イソブデン 1.25 g、アゾビスイソブチロニトリル 0.05 g の割合で溶解した溶液を用いたこと以外は、前述した実施例 1 と同様の手法で、実施例 1 と同様な構成の薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

#### 10 【0080】比較例 1

実施例 1 と同様の手法により作製した電極群を袋状ラミネートフィルム内に収納し、N-メチルピロリドン 100 ml に対して数平均分子量 150,000 のポリフッ化ビニリデン 1 g の割合で溶解した溶液 1 g を注液した。電池を 2 枚のステンレス製板で挟み、電池形状を板状に整えた。100℃ で 8 時間真空乾燥した後に、実施例 1 と同様に電解液を注液、封口することにより実施例 1 と同様な構成の薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

#### 20 【0081】比較例 2

実施例 1 と同様の手法により作製した電極群を袋状ラミネートフィルム内に収納し、トルエン 100 ml に対して数平均分子量 100,000 のポリアクリル酸メチル 1 g の割合で溶解した溶液 1 g を注液した。電池を 2 枚のステンレス製板で挟み、電池形状を板状に整えた。100℃ で 8 時間真空乾燥した後に、実施例 1 と同様に電解液を注液、封口することにより実施例 1 と同様な構成の薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0082】得られた実施例 1～6 及び比較例 1, 2 の二次電池について、充電電流 100 mA で 4.2 V まで 5 時間充電した後、40 mA で 2.7 V まで放電する充放電サイクル試験を 20℃ で実施した。充放電サイクル試験における 1 サイクル目の放電容量（初期容量）及び 300 サイクル時における容量維持率（前記初期容量に対する）を下記表 1 に記する。

【0083】また、得られた実施例 1～6 及び比較例 1, 2 の二次電池について、充電電流 100 mA で 4.2 V まで 5 時間充電した後、40 mA で 2.7 V まで放電する充放電サイクル試験を 45℃ で実施した。充放電サイクル試験における 1 サイクル目の放電容量（初期容量）及び 300 サイクル時における容量維持率（前記初期容量に対する）を下記表 1 に併記する。

#### 【0084】

【表 1】

	試験温度：20℃		試験温度：45℃	
	初期容量 (mAh)	300サイクル 後の容量維持率 (%)	初期容量 (mAh)	300サイクル 後の容量維持率 (%)
実施例1	403	95	410	88
実施例2	404	94	413	85
実施例3	402	96	408	86
実施例4	405	93	412	84
実施例5	388	91	405	83
実施例6	395	91	402	82
比較例1	403	85	412	76
比較例2	405	82	415	72

表1から明らかなように、実施例1～6の二次電池は常温サイクル寿命及び45℃サイクル寿命が優れていることがわかる。

【0085】これに対し、比較例1、2の二次電池は、初期容量は優れているものの、サイクル寿命が実施例1～6の二次電池に比べて低いことがわかる。

【0086】

【発明の効果】上述したように、本発明によれば、優れた容量、サイクル性能を有する薄型化が可能な非水電解液二次電池およびその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る非水電解液二次電池の一例を示す断面図。

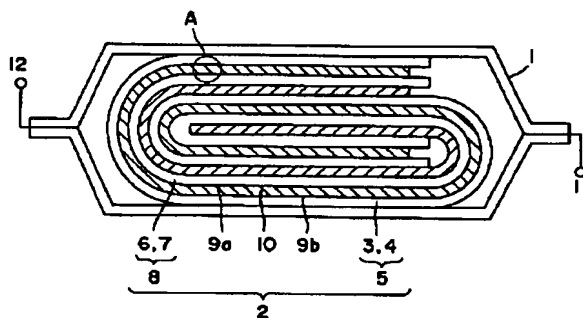
【図2】図1のA部を示す拡大断面図。

【図3】本発明による非水電解液二次電池の電極群における接着性高分子の存在状態を示す断面概念図。

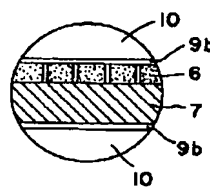
\* 【符号の説明】

- 1 外装材
- 2 電極群
- 3 正極集電体
- 4 正極層
- 5 正極
- 6 負極集電体
- 7 負極層
- 8 負極
- 9a、9b 多孔質の接着層
- 10 セパレータ
- 11 正極端子
- 12 負極端子
- 31 正極
- 32 セパレータ
- 33 負極

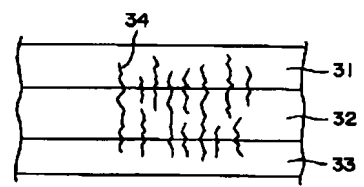
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 高見 則雄  
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会社  
社東芝川崎事業所内

(72)発明者 長谷部 裕之  
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会社  
社東芝川崎事業所内

(72)発明者	山 田 修 司	F ターム(参考)	5H028	AA01	AA05	BB03	BB04	BB05
	神奈川県川崎市幸区堀川町72番地	株式会		BB10	CC01	CC02	CC21	EE06
	社東芝川崎事業所内			FF02	FF03	FF04	HH01	HH08
(72)発明者	大 崎 隆 久		5H029	AJ02	AJ03	AJ05	AK02	AK03
	神奈川県川崎市幸区堀川町72番地	株式会		AK05	AL01	AL02	AL04	AL06
	社東芝川崎事業所内			AL07	AL12	AM02	AM03	AM05
(72)発明者	神 田 基			AM07	BJ04	BJ06	CJ02	CJ03
	神奈川県川崎市幸区堀川町72番地	株式会		CJ05	CJ11	CJ23	DJ08	EJ11
	社東芝川崎事業所内			EJ12	HJ01	HJ14		

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-268875

(43)Date of publication of application : 29.09.2000

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 10/04

(21)Application number : 11-069219

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 15.03.1999

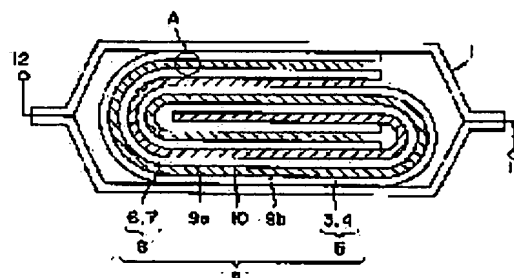
(72)Inventor : KUBOKI TAKASHI  
SATO ASAKO  
TAKAMI NORIO  
HASEBE HIROYUKI  
YAMADA SHUJI  
OSAKI TAKAHISA  
KANDA MOTOI

## (54) NONAQUEUOS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, AND ITS MANUFACTURE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a secondary battery that has large capacity and good large current characteristic and low temperature characteristic, and is adequate for its thinning, by extending at least at part of macromolecule having adhesive operation for bonding and fixing an electrode group comprising a positive electrode, a separator, and a negative electrode which are laminated in two layers or more from one layer to the inside of its adjacent layer via an interface between a plurality of layers, and orienting and existing it.

**SOLUTION:** Molecular weight of polymeric compound is preferably 26-20,000. A multifunctional group for increasing the molecular weight by bonding is selected from an epoxy group, an amino group, an amide group, a carborylic acid group, an ester group, an ether group, an acid anhydride group, a nitril group, an ethylene group, an acetylene group. A flat-shaped electrode group 2 formed by arranging a positive electrode 5, a negative electrode 8, and a separator 10 in a spiral shape is inserted into an armor can 1. Polymeric compound and polymeric initiator are dissolved in an organic solvent with boiling point less than 140°C and they are injected into the electrode group 2. The molecular weight is increased, then a battery is dried, nonaqueous electrolyte is injected to seal it, and thin nonaqueous electrolyte secondary battery is provided.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 20.06.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] In the thin nonaqueous electrolyte rechargeable battery possessing the electrode group which consists of a positive electrode, a separator, and a negative electrode, and nonaqueous electrolyte The laminating of the electrode group which consists of said positive electrode, a separator, and a negative electrode is carried out more than two-layer. By containing the macromolecule which has an adhesion operation, are the rechargeable battery with which said electrode group is being joined and fixed, and the macromolecule which has the adhesion operation to which it is placed between the interface of said each class minds the interface of two or more of said layers. The nonaqueous electrolyte rechargeable battery characterized by existing ranging over at least two layers so that orientation may be extended and carried out to the interior of the layer which adjoins this from one layer.

[Claim 2] The manufacture approach of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 characterized by including the process to which the molecular weight of said polymerization nature compound which the polymerization nature compound which has the functional group to which molecules can join together and molecular weight can be made to increase was carried out [ compound ] in this way with the process which carries out impregnation to said electrode group, and carried out impregnation is made to increase.

[Claim 3] The manufacture approach of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 2 that the molecular weight of said polymerization nature compound is 20000 or less [ 26 or more ].

[Claim 4] The manufacture approach of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 2 which is at least one sort chosen from the group which the functional group to which molecules can join together and molecular weight can be made to increase in said polymerization nature compound becomes from an epoxy group, the amino group, an amide group, a carboxylic-acid radical, an ester group, a ether group, an acid-anhydride radical, a nitrile group, ethylene, and an acetylenic group.

[Claim 5] The manufacture approach of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 2 that the process to which the molecular weight of said polymerization nature compound is made to increase includes heating and at least one actuation chosen from application of pressure.

[Claim 6] The manufacture approach of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 2 that this compound is dissolved in a solvent in the process to which impregnation of said polymerization nature compound is carried out, and the boiling point of said solvent is 140 degrees C or less.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a thin nonaqueous electrolyte rechargeable battery and its thin manufacture approach especially about a rechargeable battery.

[0002]

[Description of the Prior Art] The thin rechargeable lithium-ion battery is commercialized as a nonaqueous electrolyte rechargeable battery for pocket devices, such as current and a cellular phone. Porous membrane is used for the organic solvent and separator with which this cell dissolved the graphite ingredient and the carbonaceous ingredient in lithium cobalt oxide ( $\text{LiCoO}_2$ ) and a negative electrode, and dissolved lithium salt in the electrolytic solution at the positive electrode.

[0003] Although it is requested that thickness of a cell is made thin with thin-shape-izing of a pocket device, utilization of a thin rechargeable lithium-ion battery with a thickness of 3mm or less is difficult. For this reason, the lithium secondary battery of the card type using a polymer electrolyte is proposed from before, and utilization development is furthered.

[0004] However, since the lithium secondary battery using a polymer electrolyte is the gel polymer by which nonaqueous electrolyte was held at the polymer, it has the trouble that lithium ion conductivity is low, greatly [ the impedance of an electrode interface ] compared with the lithium secondary battery using nonaqueous electrolyte. Moreover, if thickness is made thin in order to raise lithium ion mobility, in order that the amount of active materials of a forward negative electrode may decrease, the trouble that an energy density falls is produced.

[0005] Therefore, the lithium secondary battery using a polymer electrolyte has the trouble that a volume energy density, a high current property, and low-temperature specification are inferior compared with the thin lithium secondary battery with which impregnation of the nonaqueous electrolyte is carried out in the state of [ liquefied ] the solution.

[0006] In order to solve these problems, the lithium cell with which a porous glue line intervenes between a negative electrode and a separator between a positive electrode and a separator was proposed. This lithium cell was a thing excellent in a volume energy density, a high current property, and low-temperature specification as compared with the lithium secondary battery which used the polymer electrolyte. After producing the electrode group which removes a solvent by heating under reduced pressure desiccation, or consists of a positive electrode, a negative electrode, and a separator after producing the electrode group which polymeric materials are used for said adhesives, winds after applying the solution of a macromolecule to an electrode sheet, and consists of a positive electrode, a negative electrode, and a separator and inserting in a sheathing material, the polymer solution was poured in, and the technique heating under reduced pressure desiccation removed a solvent was taken. For this reason, when heating under reduced pressure desiccation removed a solvent, it was made amorphous, and when charge and discharge were repeated as a result, the amorphous part of a macromolecule swelled, and lowering and the problem that a cycle life was not enough had the stacking tendency of a macromolecule.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offering the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which has the cycle engine performance which was excellent in large capacity, a high current property, and low temperature-dependency-characteristics nature, was suitable for especially thin-shape-izing, and was moreover excellent, and its manufacture approach.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned object, the nonaqueous electrolyte

rechargeable battery concerning this invention In the thin nonaqueous electrolyte rechargeable battery possessing the electrode group which consists of a positive electrode, a separator, and a negative electrode, and nonaqueous electrolyte The laminating of the electrode group which consists of said positive electrode, a separator, and a negative electrode is carried out more than two-layer. By containing the macromolecule which has an adhesion operation, are the rechargeable battery with which said electrode group is being joined and fixed, and some macromolecules [ at least ] which have the adhesion operation to which it is placed between the interface of said each class mind the interface of two or more of said layers. It is characterized by existing ranging over at least two layers so that orientation may be extended and carried out to the interior of the layer which adjoins this from one layer.

[0009] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention which has the above structures can be manufactured by the approach including the process to which the molecular weight of said polymerization nature compound which the polymerization nature compound which has the functional group to which molecules can join together and molecular weight can be made to increase was carried out [ compound ] in this way with the process which carries out impregnation to said electrode group, and carried out impregnation is made to increase.

[0010] In the desirable mode of this invention, the molecular weight of the above-mentioned polymerization nature compound is 20000 or less [ 26 or more ].

[0011] Furthermore, in the desirable mode of this invention, the functional group to which molecules can join together and molecular weight can be made to increase is at least one sort chosen from the group which consists of an epoxy group, the amino group, an amide group, a carboxylic-acid radical, an ester group, a ether group, an acid-anhydride radical, a nitrile group, ethylene, and an acetylenic group in the above-mentioned polymerization nature compound.

[0012] The process to which the molecular weight of the above-mentioned polymerization nature compound is made to increase in other desirable modes of this invention includes heating and at least one actuation chosen from application of pressure further again.

[0013] Moreover, in the process to which impregnation of the above-mentioned polymerization nature compound is carried out in other desirable modes of this invention, this compound is further dissolved in a solvent, and the boiling point of this solvent is 140 degrees C or less.

[0014]

[The mode of implementation of invention] Hereafter, the nonaqueous electrolyte rechargeable battery (for example, thin rechargeable lithium-ion battery) concerning this invention is explained to a detail with reference to an accompanying drawing.

[0015] For example, the electrode group 2 is contained in the sheathing material 1 which consists of a laminate film. Said electrode group 2 For example, the positive electrode 5 which has the structure where the positive-electrode layer 4 was supported by the charge collector 3 which consists of a porous conductivity substrate, For example, it consists of a negative electrode 8 which has the structure where the negative-electrode layer 7 was supported by the charge collector 6 which consists of a porous conductivity substrate, glue lines 9a and 9b of the porosity pasted up on said positive-electrode layer 4 and said negative-electrode layer 7, respectively, and a separator 10 which the glue lines 9a and 9b of said porosity have pasted up on both sides. Nonaqueous electrolyte 1 is contained in said sheathing material 1. The end was connected to said positive electrode 5, and, as for the positive-electrode terminal 11, the other end has extended from said sheathing material 1. On the other hand, the end was connected to said negative electrode 8, and, as for the negative-electrode terminal 12, the other end has extended from said sheathing material 1.

[0016] As the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention is shown in the cross-section conceptual diagram of drawing 3 , some macromolecules [ at least ] 34 which have the adhesion operation by which it is placed between the interfaces of each class of an electrode group which consist of a positive electrode 31, a separator 32, and a negative electrode 33 like a graphic display Ranging over at least two layers, it exists so that orientation may be extended and carried out to the interior of the layer (2 or multilayer beyond it) which adjoins this from one layer through the interface of two or more layers. Such structure can be acquired by carrying out the polymerization of this, after carrying out impregnation of the monomer of polymerization nature to an electrode group so that it may mention later. Therefore, the manufacture approach of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery by this invention consists of an approach including the process to which carry out the polymerization nature compound which has the functional group to which molecules can join together and molecular weight can be made to increase in this way at said electrode group with contact thru/or the process which carries out impregnation, and the

molecular weight of contact thru/or said polymerization nature compound which carried out impregnation is made to increase.

[0017] After pouring in the solution of a giant-molecule binder, in the conventional method of drying this, it carries out that a giant molecule condenses selectively etc., and an amorphous part becomes is easy to be formed into a molecule. Formation of such an amorphous part produces the problem that a cell property (especially cycle engine performance) falls.

[0018] Since the polymerization of this is carried out and it was [polymer-] made to use it in this invention after carrying out impregnation of the monomer thru/or polymerization nature compound of polymerization nature to an electrode group beforehand Since the adhesion between each class of an electrode group becomes firmer according to the anchor effect by the adhesive macromolecule and it becomes possible to remove the glue lines 9a and 9b between layers as shown in drawing 3 while the above problems are solvable, It excels in the point that improvement in a cell property including low resistance-ization can be aimed at.

[0019] Next, the glue lines 9a and 9b and said nonaqueous electrolyte of said positive electrode 5, said negative electrode 8, said separator 10, and said porosity are explained in detail.

[0020] 1) a positive electrode 5 -- this positive electrode 5 has the structure where the positive-electrode layer 4 containing an active material was supported by the charge collector 3. Said positive electrode 5 suspends an electric conduction agent and a binder in positive active material at a suitable solvent, and is produced by applying this suspended solid to a charge collector, drying, and making it the shape of sheet metal.

[0021] As said positive active material, chalcogen compounds, such as various oxide, for example, a manganese dioxide, a lithium content manganic acid ghost, lithium content manganese-aluminum oxide, lithium content ferromanganese oxide, a lithium content manganese-aluminum ferric acid ghost, a lithium content nickel oxide, a lithium content cobalt compound, lithium content nickel cobalt oxide, a lithium content ferric acid ghost, lithium content PANAJIUMU oxide, and 2 titanium sulfides, molybdenum disulfide, etc. can be mentioned. Especially, when lithium content cobalt oxide (for example,  $\text{LiCoO}_2$ ), lithium content nickel cobalt oxide (for example,  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ), and a lithium content manganic acid ghost (for example,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ) are used, since high tension is obtained, it is desirable.

[0022] As said electric conduction agent, acetylene black, carbon black, a graphite, etc. can be mentioned, for example.

[0023] As said binder, polytetrafluoroethylene (PTFE), polyvinylidene fluoride (PVdF), ethylene-propylene-butadiene rubber (EPBR), a styrene butadiene rubber (SBR), etc. can be used, for example.

[0024] the blending ratio of coal of said positive active material, an electric conduction agent, and a binder -- 80 - 95 % of the weight of positive active material, and an electric conduction agent -- it is desirable to make it the range of 2 - 7 % of the weight of binders 3 to 20%. As said charge collector, the conductive substrate of porous structure which was mentioned above, or a nonporous conductive substrate can be used. These conductivity substrate can be formed from aluminum, stainless steel, or nickel.

[0025] Especially, a hole with a diameter of 3mm or less is 2 10cm. It is desirable to use the conductive substrate which has the secondary porous structure which exists at a rate of one or more hits. That is, when the diameter of the hole punctured by the conductive substrate becomes larger than 3mm, there is a possibility that sufficient positive-electrode reinforcement may no longer be obtained. If the abundance of a hole with a diameter of 3mm or less becomes smaller than said range, since it will become difficult to make nonaqueous electrolyte an electrode group permeate homogeneity on the other hand, there is a possibility that sufficient cycle life may no longer be acquired. As for the diameter of a hole, it is more desirable to make it the range of 0.1mm - 1mm. Moreover, as for the abundance of a hole, it is more desirable that 10-20 range per two costs 10cm.

[0026] A hole with a diameter of 3mm or less mentioned above may exist, before carrying out coating of the electrode active material, and after carrying out coating of the electrode active material, it may be produced.

[0027] A hole with a diameter of 3mm or less mentioned above is 2 10cm. As for the conductive substrate which has the two-dimensional porous structure which exists at a rate of one or more hits, it is desirable to grind thickness against the range of 15-100 micrometers. When thickness is set to less than 15 micrometers, there is a possibility that sufficient positive-electrode reinforcement may no longer be obtained. On the other hand, when thickness exceeds 100 micrometers, the thickness of cell weight and an electrode group increases, and there is a possibility that it may become difficult to make high enough the weight energy density and volume energy density of a thin rechargeable battery. The more desirable range of thickness is 30-80 micrometers.

[0028] 2) The negative-electrode 8 aforementioned negative electrode has the structure where the negative-electrode layer 7 was supported by the charge collector 6.

[0029] Said negative electrode 8 applies the suspended solid which kneaded the lithium ion under existence of a solvent and was obtained [ lithium ion ] in occlusion, the carbonaceous object to emit, and the binder to a charge collector, and after drying, it can produce it by pressing or 2 - 5 times multistage story pressing once by the desired pressure.

[0030] It is desirable to use the graphite ingredient which is obtained by making into 2000 degrees C or more the graphite ingredient or carbonaceous ingredient obtained as said carbonaceous object by heat-treating at 500-3000 degrees C to direction system carbon fibers, such as graphite ingredients, such as a graphite, corks, a carbon fiber, and spherical carbon, or a carbonaceous ingredient, and thermosetting resin, a mesophase microsphere, etc., and has the graphite crystal whose spacing d002 of a field (002) is 0.340nm or less. Nonaqueous electrolyte equipped with the negative electrode which contains such a graphite ingredient as a carbonaceous object can improve cell capacity and a high current property substantially. As for said spacing d002, it is still more desirable that it is 0.336nm or less.

[0031] As said binder, polytetrafluoroethylene (PTFE), polyvinylidene fluoride (PVdF), ethylene-propylene-butadiene rubber (EPBR), a styrene butadiene rubber (SBR), a carboxymethyl cellulose (CMC), etc. can be used, for example.

[0032] As for the blending ratio of coal of said carbonaceous object and said binder, it is desirable that it is the range of 80 - 98 % of the weight of carbonaceous objects and 2 - 20 % of the weight of binders. Said especially carbonaceous object is 5 - 20 g/m<sup>2</sup>, where a negative electrode is produced. It is desirable to make it the range.

[0033] As said charge collector, the conductive substrate or the nonporous conductive substrate of porous structure which was mentioned above can be used. These conductivity substrate can be formed from copper, stainless steel, or nickel.

[0034] Especially, a hole with a diameter of 3mm or less is 2 10cm. It is desirable to use the conductivity which has the two-dimensional porous structure which exists at a rate of one or more hits. That is, when the diameter of the hole of a conductive substrate becomes larger than 3mm, there is a possibility that sufficient negative-electrode reinforcement may no longer be obtained. If the abundance of a hole with a diameter of 3mm or less becomes smaller than said range, since it will become difficult to make nonaqueous electrolyte an electrode group permeate homogeneity on the other hand, there is a possibility that sufficient cycle life may no longer be acquired. As for the diameter of a hole, it is more desirable to make it the range of 0.1mm - 1mm. Moreover, the abundance of a hole is 2 10cm. It is more desirable to make it the range of 10-20 hits.

[0035] A hole with a diameter of 3mm or less mentioned above may exist, before carrying out coating of the quality of electrode activity, and after carrying out coating of the electrode active material, it may be produced.

[0036] A hole with a diameter of 3mm or less mentioned above is 2 10cm. As for the conductive substrate which has the two-dimensional porous structure which exists at a rate of one or more hits, it is desirable to make thickness into the range of 10-50 micrometers. When thickness is set to less than 10 micrometers, there is a possibility that sufficient positive-electrode reinforcement may no longer be obtained. On the other hand, when thickness exceeds 50 micrometers, the thickness of cell weight and an electrode group increases, and there is a possibility that it may become difficult to make high enough the weight energy density and volume energy density of a thin rechargeable battery.

[0037] although occlusion and the carbonaceous object to emit are included for the lithium ion mentioned above as said negative electrode -- others -- a metallic oxide and metallic sulfide -- or the thing containing a metal nitride and the thing which consists of a lithium metal or a lithium alloy can be used.

[0038] As said metallic oxide, a stannic-acid ghost, silicon oxide, a lithium titanate-acid ghost, a niobic acid ghost, a tungstic-acid ghost, etc. can be mentioned, for example.

[0039] As said metallic sulfide, a tin sulfide, a titanium sulfide, etc. can be mentioned, for example.

[0040] As said metal nitride, a lithium iron nitride, a lithium manganese nitride, etc. can be mentioned, for example.

[0041] As said lithium alloy, a lithium aluminium alloy, a lithium tin alloy, a lithium lead alloy, a lithium silicon alloy, etc. can be mentioned, for example.

[0042] 3) As the separator 10 aforementioned separator 10, the porosity film containing polyethylene, polypropylene, or PVdF, a synthetic-resin nature nonwoven fabric, etc. can be used, for example. Since the porosity film which consists of polyethylene, polypropylene, or both especially can improve the safety of a rechargeable battery, it is desirable.

[0043] As for the thickness of said separator, it is desirable to make it 30 micrometers or less. There is a possibility that the distance between forward negative electrodes may become large as \*\* [ thickness exceeds 30 micrometers ], and internal resistance may become large. Moreover, as for the lower limit of thickness, it is desirable to make it 5 micrometers. When thickness is set to less than 5 micrometers, the reinforcement of a separator falls remarkably and there is a possibility of becoming easy to produce an internal short circuit. As for the upper limit of thickness, it is more desirable to make it 25 micrometers, and, as for a lower limit, it is more desirable to make it 10 micrometers.

[0044] As for said separator, it is desirable to make 120 degrees C and the rate of a heat shrink in 1 hour 20% or less. When said rate of a heat shrink exceeds 20%, there is a possibility that it may become difficult to make bond strength of a forward negative electrode and a separator into sufficient thing. As for said rate of a heat shrink, it is more desirable to make it to 15% or less.

[0045] As for said separator, it is desirable to make porosity into 30 - 60% of range. This is based on the following reasons. When porosity is made less than 30%, there is a possibility that it may become difficult to acquire high electrolytic-solution holdout in a separator. On the other hand, when porosity exceeds 60%, there is a possibility that it may become impossible to obtain sufficient separator reinforcement. The more desirable range of porosity is 35 - 50%.

[0046] For said separator, air permeability is 600 second / 100cm<sup>3</sup>. It is desirable that it is the following. Air transmission is 600 second / 100cm<sup>3</sup>. When it exceeds, there is a possibility that it may become difficult to obtain high lithium ion mobility in a separator. Moreover, the lower limit of air permeability is 100 second / 100cm<sup>3</sup>. Carrying out is desirable. It is air permeability 100 second / 100cm<sup>3</sup> It is because there is a possibility that it may become impossible to obtain sufficient separator reinforcement when it is made the following. The upper limit of air permeability is 500 second / 100cm<sup>3</sup>. Carrying out is more desirable and a lower limit is 150 second / 100cm<sup>3</sup>. Carrying out is desirable.

[0047] 4) the porous glue lines 9a and 9b -- as for the glue lines 9a and 9b of this porosity, it is desirable to be formed from the ingredient which can maintain a high adhesive property where it did not dissolve in nonaqueous electrolyte and nonaqueous electrolyte is held. Furthermore, when this ingredient has high lithium ion conductivity, in addition, it is desirable. As for the glue line of said porosity, specifically, it is desirable to be formed from the giant molecule obtained from the raw material which mainly contains ethylene like a polyacrylonitrile, polyacrylate, polyacrylic acid, polymethacrylate, polymethacrylic acid, polyvinylidene fluoride, a polyvinyl chloride, and polyvinyl acetate, or the giant molecule obtained from the raw material which contains an epoxy group like polyethylene oxide. In this invention, since the anchor effect with some strong macromolecules 34 is brought about as shown in drawing 3, the adhesives 9a and 9b of this porosity do not need to exist.

[0048] 5) The nonaqueous electrolyte aforementioned nonaqueous electrolyte is the liquid electrolytic solution adjusted by dissolving an electrolyte in a non-aqueous solvent.

[0049] Although a non-aqueous solvent well-known as a solvent of a lithium secondary battery can be used as said non-aqueous solvent and especially definition is not carried out, it is more desirable than propylene carbonate (PC), ethylene carbonate (EC), and said PC and EC to use the non-aqueous solvent which makes a subject a mixed solvent with one or more sorts of non-aqueous solvents (the 2nd solvent is called below) whose donor numbers it is hypoviscosity and are 18 or less.

[0050] as said solvent of the 2nd sort -- for example, chain-like carbonate -- desirable -- inside -- dimethyl carbonate (DMC), methylethyl carbonate (MEC), diethyl carbonate (DEC), ethyl propionate, methyl propionate, gamma-butyrolactone (gamma-BL), an acetonitrile (AN), ethyl acetate (EA), toluene, a xylene, or methyl acetate (MA) -- \*\* -- \*\*\*\*\*. These 2nd solvent can be used with the gestalt of independent or two or more sorts of mixture. The donor number of \*\*\*\*\* is [ said especially solvent of the 2nd sort ] more desirable at 15.5 or less.

[0051] In the viscosity of said 2nd solvent, and 25 degrees C, it is desirable that they are 28 or less mps.

[0052] As for said loadings of EC or PC in said mixed solvent, it is desirable that it is 10 - 80% in a volume ratio. Said more desirable loadings of EC or PC are 20 - 75% at the rate of a volume ratio.

[0053] The more desirable presentations of said mixed solvent are EC, gamma-BL and EC, MEC, EC and PC, MEC, EC and MEC, DEC, EC and MEC, DMC, EC and MEC, and the mixed solvent of PC and DEC, and when it contains MEC, as for the rate of a volume ratio of MEC, considering as 30 - 80% is desirable. The more desirable rate of a volume ratio of MEC is 40 - 70% of range.

[0054] As an electrolyte contained in said nonaqueous electrolyte, the lithium salt (electrolyte) of lithium perchlorate (LiClO<sub>4</sub>), a 6 fluoride [ phosphoric-acid ] lithium (LiPF<sub>6</sub>), hoe lithium fluoride (LiBF<sub>4</sub>), a 6 fluoride arsenic lithium (LiAsF<sub>6</sub>), a trifluoro methansulfonic acid lithium (LiCF<sub>3</sub> SO<sub>3</sub>), a bis-

trifluoromethylsulfonyl imide lithium [ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ], etc. is mentioned, for example. They are  $\text{LiPF}_6$  and  $\text{LiBF}_4$  especially. Using is desirable.

[0055] As for the amount of dissolutions to said non-aqueous solvent of said electrolyte, it is desirable to carry out in 0.5-2.0 mols/l.

[0056] the amount of said nonaqueous electrolyte -- cell unit capacity -- (-- it is desirable to make it per [Ah] / 2-6g ]. This is based on the following reasons. When the amount of nonaqueous electrolyte is made into under 2g / Ah, there is a possibility that it may become impossible to fully maintain the ionic conductivity of a positive electrode and a negative electrode. On the other hand, when the amount of nonaqueous electrolyte exceeds 6 g/Ah, there is a possibility that the amount of electrolytic solutions may become abundant and closure by the laminate film may become difficult. The more desirable range of the amount of nonaqueous electrolyte is 4 - 5.5 g/Ah.

[0057] Hereafter, it explains still more concretely about the manufacture approach of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery concerning this invention.

[0058] First, a positive electrode, a negative electrode, and a separator produce the electrode group of the flat mold arranged spirally. This is inserted in a sheathing can and the polymerization nature compound which has the functional group to which molecules can join together and molecular weight can make it increase is poured in. In this solution, a polymerization initiator can be added if needed.

[0059] Next, after making the molecular weight of said compound increase, in the state of ordinary pressure thru/or reduced pressure, there is no room temperature, it heats and a cell is dried. A thin nonaqueous electrolyte rechargeable battery is manufactured by furthermore pouring in and sealing nonaqueous electrolyte.

[0060] The compound which has the functional group to which said molecules can join together and molecular weight can make it increase is the matter with small molecular weight, and 20000 or less matter is desirable as concrete molecular weight. This is based on the following reasons. In order to pour in a compound, it needs to be liquid, but if molecular weight exceeds 20000, in order for the solubility to a solvent to fall and to change into a liquid condition, it is necessary to use polar high solvents, such as DMF, DMAc, and DMSO. Therefore, the viscosity of a solution becomes high, in case it is pouring in, it will become difficult to make a solution permeate the whole electrode group, in case a solvent is removed as a result, while turbulence and an amorphous part increase and the stacking tendency of a macromolecule will repeat charge and discharge, a macromolecule will swell, and the cycle engine performance will fall. Moreover, it becomes difficult to remove a solvent and the problem of a solvent remaining and reducing the cycle engine performance to the interior of a cell occurs. On the other hand, when the molecular weight of a compound is 20000 or less, it can use, without being able to dissolve in the low solvent of the boiling point, also being able to consider as the shape of a solution, and using a solvent, if the compound itself is a liquid. The macromolecule which is not swollen even if a stacking tendency is high and it repeats charge and discharge after becoming possible to spread a compound solution all over an electrode group and making molecular weight increase, since the viscosity of a solution is low is obtained. Moreover, since the low solvent of the boiling point can be used, clearance of a solvent becomes easy and the cycle performance degradation by the solvent can be controlled. Moreover, if a compound is a liquid, it will become possible to use without using a solvent, and the cycle performance degradation by the solvent can be controlled similarly.

[0061] Moreover, as for the minimum of the molecular weight of a polymerization nature compound, being referred to as 26 is still more desirable. This is based on the following reasons. If molecular weight is small, it will become possible to use this, without the solubility over a solvent improving and using a solvent, but if molecular weight is too small, it will become a gas at a room temperature. If molecular weight becomes smaller than 26, it will fall, and the pressure to liquefy will also rise and the solubility to a solvent will become unsuitable for practical use. On the other hand, when molecular weight is 26 or more, even if it is the matter of a gaseous state at a room temperature, it can use as a liquid condition by making it dissolve in a solvent or applying a pressure.

[0062] With the functional group to which said molecules can join together and molecular weight can make it increase, an epoxy group, the amino group, an amide group, a carboxylic-acid radical, an ester group, a ether group, an acid-anhydride radical, a nitrile group, ethylene, an acetylenic group, etc. can specifically be mentioned. You may have two or more functional groups that even a molecule hits and it should just have one. You may combine with the end of a molecule and a part for the center section of a molecule may be equipped with the functional group.

[0063] As a compound of said low molecular weight, specifically 1, 3-dioxolane, the 4-methyl -1, 3-

dioxolane, a tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, ethylene oxide, propylene oxide, Octamethylcyclotetrasiloxane, a phosphonitryl chloride, diazomethane, Diazo ethane, phenyl diazomethane, styrene, o-methyl styrene, m-methyl styrene, p-methyl styrene, o-chloro styrene, m-chloro styrene, p-chloro styrene, o-methoxy styrene, m-methoxy styrene, p-methoxy styrene, o-hydroxystyrene, m-hydroxystyrene, p-hydroxystyrene, a methacrylic acid, a methyl methacrylate, ethyl methacrylate, Methacrylic-acid n-propyl, methacrylic-acid n-propyl, methacrylic-acid iso-propyl, N-butyl methacrylate, methacrylic-acid phenyl, cyclohexyl methacrylate, A methacrylonitrile, vinyl acetate, a vinyl chloride, vinyl bromide, a vinylidene chloride, Cyanidation vinylidene, a methyl vinyl ketone, N-vinyl pyrrolidone, 2-vinyl imidazole, an N-methyl-2-vinyl imidazole, N-vinyl imidazole, 2-vinylpyridine, 3-vinylpyridine, 4-vinylpyridine, N-vinylcarbazole, Vinyl isocyanate, an acrolein, an acrylic acid, a methyl acrylate, An ethyl acrylate, acrylic-acid phenyl, acrylic-acid cyclohexyl, alpha-chloro methyl acrylate, acrylonitrile, alpha-chloro acrylonitrile, Acrylamide, vinylene carbonate, vinylidene fluoride, a maleic anhydride, A sulfur dioxide, ethylene, a propylene, 1-BUDEN, cis-2-BUDEN, trans-2-BUDEN, iso BUDEN, a butadiene, an isobutylene, A chloroprene, an isoprene, a divinylbenzene, cis- - 1, 5-cyclo-octadiene, A methyl vinyl ketone, a phenyl vinyl ketone, the methyl vinyl ether, Ethyl vinyl ether, propyl vinyl ether, n-butyl vinyl ether, Isobutyl vinyl ether, beta-chloro ethyl vinyl ether, phenyl vinyl ether, Independent or 2-5 kinds of mixture can be preferably used from p-methylphenyl vinyl ether, p-chlorophenyl vinyl ether, p-BUROMO phenyl vinyl ether, p-nitrophenyl vinyl ether, p-methoxyphenyl vinyl ether, etc.

[0064] With said mixture, mixture, such as a styrene-methyl methacrylate, a styrene-divinylbenzene, a styrene-butadiene, a styrene-maleic anhydride, propylene-2 oxidization sulfur, vinyl chloride-vinyl acetate, an acrylonitrile-butadiene, hexamethylene diisocyanate-butanediol, octamethylene diisocyanate-nonamethylene diamine, the hexamethylene JIMERU captan -1, and 5-hexadiene, can specifically be mentioned.

[0065] In case the molecular weight of said compound is raised, in order to shorten reaction time, a polymerization initiator or a polymerization catalyst can be used. Specifically, a benzoyl peroxide, \*\*\*\*\*, \*\*\*\*\*, tert butylhydroperoxide, peroxidation II t-butyl, cumene hydroperoxide, azobisisobutyronitril, azobis cyclohexane carbonitrile, boron-trifluoride diethyl ethyl etherate, an aluminum chloride, a stannic chloride, a titanium tetrachloride, n-butyl lithium, naphthalene sodium, etc. can be used.

[0066] It is desirable to use the organic solvent of 140 degrees C or less of boiling points for said solvent. As this organic solvent, benzene, toluene, n-hexane, n-heptane, n-octane, a cyclohexane, methyl alcohol, ethyl alcohol, n-propyl alcohol, iso-propyl alcohol, an acetone, a methyl ethyl ketone, a tetrahydrofuran, dioxane, diethylether, an acetic acid, ethyl acetate, a carbon tetrachloride, chloroform, a methylene chloride, a carbon disulfide, etc. can be raised, for example. When the boiling point of an organic solvent exceeds 140 degrees C, there is a possibility that it may become difficult to perform evaporation desiccation of a solvent promptly at the temperature of 100 degrees C or less. Moreover, as for the minimum of the boiling point of an organic solvent, it is desirable to make it 0 degree C. When the boiling point of an organic solvent is made into less than 0 degree C, it is because it becomes a gas at a room temperature and handling becomes difficult. Moreover, when said compound is a liquid, it is not necessary to use said solvent.

[0067] As for said desiccation, it is desirable to carry out by heating at 100 degrees C or less. This is based on the following reasons. If said cell is heated, since evaporation desiccation of a solvent will be promoted, it is desirable. However, when whenever [ stoving temperature ] exceeds 100 degrees C, there is a possibility that said separator may carry out a heat shrink substantially. If a heat shrink becomes large, since a separator will curve, it becomes difficult to paste up firmly a positive electrode, a negative electrode and a separator, and a porosity glue line. Moreover, when using the separator which consists of a porosity film containing polyethylene or polypropylene, it is easy to produce the heat shrink mentioned above notably.

[0068]

[Example] The drawing which mentioned the example of this invention above is consulted hereafter, and it explains to a detail.

The lithium cobalt oxide of 5 micrometers of example 1 mean diameters ( $0.8 \leq x \leq 1$ ) of powder) Add 3 % of the weight of acetylene black, 3 % of the weight of graphite, and 3 % of the weight of polyvinylidene fluorides to N-methyl pyrrolidone, mix, and it considers as a slurry. 10cm<sup>2</sup> after carrying out hot air drying and removing N-methyl pyrrolidone after applying this slurry to both sides of the charge collector which consists of 25-micrometer aluminium foil It is electrode consistency 3 g/cm<sup>3</sup> by opening at a rate of 15 pieces and pressing a hole with a hit diameter of 0.5mm further. The positive electrode was produced.

[0069] Moreover, 97 % of the weight of powder of a mesophase pitch based carbon fiber (a specific surface area according [ accord / the diameter of fiber / in 20 micrometers and an average spacing (d002) / 8 micrometers / mean fiber length ] to 0.3360nm and a BET adsorption method is 2m<sup>2</sup> / g) heat-treated at 3000 degrees C as a carbonaceous ingredient was mixed with 2 % of the weight of styrene butadiene rubber, and 1 % of the weight of carboxymethyl celluloses, and it considered as the slurry as a solvent using water, and dried after applying this to both sides of the charge collector which consists of copper foil. It is 2 10cm to this sheet. Electrode consistencies are 1.3 g/cm<sup>3</sup> by opening at a rate of 15 pieces and pressing a hole with a hit diameter of 0.5mm further. The negative electrode was created.

[0070] As a separator, 120 degrees C and the rate of a heat shrink in 1 hour prepared [ thickness ] the porosity film made from polyethylene-polypropylene whose porosity is 40% at 18% by 25 micrometers.

[0071] After carrying out the laminating of said positive electrode, said separator, and said negative-electrode sheet in this sequence, respectively, it wound around the curled form, the cylindrical shape-like electrode group was created, and the flat mold electrode group was obtained by pressing further.

[0072] The solution which added azobisisobutyronitril at a rate of 0.05g to 10ml of distilled methacrylic acids as a compound solution was prepared. This solution must avoid prolonged storage and must use it as quickly as possible. Said electrode group was contained in the saccate laminate film, 1g of said compound solutions was added, the cell was inserted by the stainless steel plate manufacturing of two sheets, and the cell configuration was prepared to tabular. This was enclosed with the sealing application-of-pressure container (autoclave), nitrogen gas was introduced from the nitrogen gas bomb, and the pressure of a container was made into 100 atmospheric pressures. The sealing application-of-pressure container was heated at 80 degrees C for 10 hours, and the molecular weight of a compound was made to increase. Nitrogen gas was emitted after reaction termination, the container was further made reduced pressure, and the unreacted methacrylic acid was removed. The vacuum drying of the cell picked out from the well-closed container was carried out at 80 degrees C for 12 hours.

[0073] As nonaqueous electrolyte, one mol per l. of 6 fluoride [ phosphoric-acid ] lithiums (LiPF<sub>6</sub>) was dissolved in the mixed solvent (rate 1:2 of a mixed volume ratio) of ethylene carbonate (EC) and methylethyl carbonate (MEC), and nonaqueous electrolyte was adjusted.

[0074] The thin nonaqueous electrolyte rechargeable battery with the thickness of 2mm, a width of face [ of 50mm ], and a height of 86mm was assembled by pouring the 5g of the aforementioned nonaqueous electrolyte per cell capacity 1Ah in the cell which carried out vacuum stoving, and stopping a laminate film.

[0075] Except having used the solution which added azobisisobutyronitril at a rate of 0.05g to 10ml of distilled vinyl acetate as an example 2 compound solution, it is the same technique as the example 1 mentioned above, and the thin nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the same configuration as an example 1 was assembled.

[0076] Except having used the solution which added azobisisobutyronitril at a rate of 0.05g to distilled acrylonitrile 10ml as an example 3 compound solution, it is the same technique as the example 1 mentioned above, and the thin nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the same configuration as an example 1 was assembled.

[0077] Except having used the solution which added azobisisobutyronitril at a rate of 0.05g to distilled vinyl-pyrrolidone 10ml as an example 4 compound solution, it is the same technique as the example 1 mentioned above, and the thin nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the same configuration as an example 1 was assembled.

[0078] Except having used the solution which added azobisisobutyronitril at a rate of 0.05g to distilled styrene 10ml as an example 5 compound solution, it is the same technique as the example 1 mentioned above, and the thin nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the same configuration as an example 1 was assembled.

[0079] Except having used the solution which dissolved to toluene 10ml as an example 6 compound solution at a rate (3.57g of maleic anhydrides, iso BUDEN 1.25g, and azobisisobutyronitril 0.05g), it is the same technique as the example 1 mentioned above, and the thin nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the same configuration as an example 1 was assembled.

[0080] The electrode group produced by the same technique as example of comparison 1 example 1 was contained in the saccate laminate film, and 1g of solutions which dissolved to N-methyl pyrrolidone 100ml at a rate of 1g of polyvinylidene fluorides of number average molecular weight 150,000 was poured in. The cell was inserted by the SUTERENSU plate manufacturing of two sheets, and the cell configuration was prepared to tabular. After carrying out a vacuum drying at 100 degrees C for 8 hours, the thin nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the same configuration as an example 1 was assembled by pouring in and

obturing the electrolytic solution like an example 1.

[0081] The electrode group produced by the same technique as example of comparison 2 example 1 was contained in the saccate laminate film, and 1g of solutions which dissolved to toluene 100ml at a rate of 1g of polymethylacrylates of number average molecular weight 100,000 was poured in. The cell was inserted by the SUTERENSU plate manufacturing of two sheets, and the cell configuration was prepared to tabular. After carrying out a vacuum drying at 100 degrees C for 8 hours, the thin nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the same configuration as an example 1 was assembled by pouring in and obturing the electrolytic solution like an example 1.

[0082] About the rechargeable battery of the acquired examples 1-6 and the examples 1 and 2 of a comparison, after charging to 4.2V by 100mA of charging currents for 5 hours, the charge-and-discharge cycle trial which discharges to 2.7V by 40mA was carried out at 20 degrees C. The discharge capacity (initial capacity) of 1 cycle eye in a charge-and-discharge cycle trial and the capacity maintenance factor at the time of 300 cycles (as opposed to said initial capacity) are described at the following table 1.

[0083] Moreover, about the rechargeable battery of the acquired examples 1-6 and the examples 1 and 2 of a comparison, after charging to 4.2V by 100mA of charging currents for 5 hours, the charge-and-discharge cycle trial which discharges to 2.7V by 40mA was carried out at 45 degrees C. The discharge capacity (initial capacity) of 1 cycle eye in a charge-and-discharge cycle trial and the capacity maintenance factor at the time of 300 cycles (as opposed to said initial capacity) are written together to the following table 1.

[0084]

[A table 1]

	試験温度 : 20℃		試験温度 : 45℃	
	初期容量 (mAh)	300サイクル 後の容量維持率 (%)	初期容量 (mAh)	300サイクル 後の容量維持率 (%)
実施例 1	403	95	410	88
実施例 2	404	94	413	85
実施例 3	402	96	408	86
実施例 4	405	93	412	84
実施例 5	398	91	405	83
実施例 6	395	91	402	82
比較例 1	403	85	412	76
比較例 2	405	82	415	72

It turns out that the rechargeable battery of examples 1-6 is excellent in an ordinary temperature cycle life and 45-degree-C cycle life so that clearly from a table 1.

[0085] On the other hand, although the rechargeable battery of the examples 1 and 2 of a comparison is excellent, it understands that a cycle life is low compared with the rechargeable battery of examples 1-6 for initial capacity.

[0086]

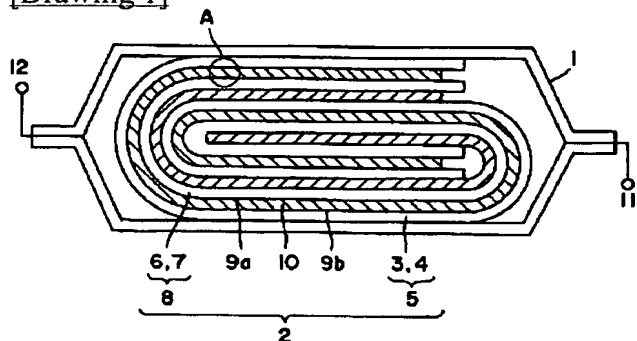
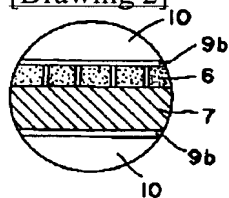
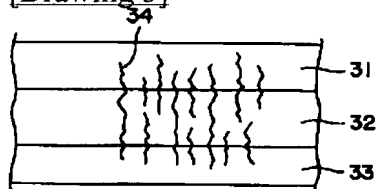
[Effect of the Invention] As mentioned above, according to this invention, the nonaqueous electrolyte rechargeable battery in which thin-shape-izing which has an outstanding capacity and the cycle engine performance is possible, and its manufacture approach can be offered.

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

**DRAWINGS****[Drawing 1]****[Drawing 2]****[Drawing 3]**

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

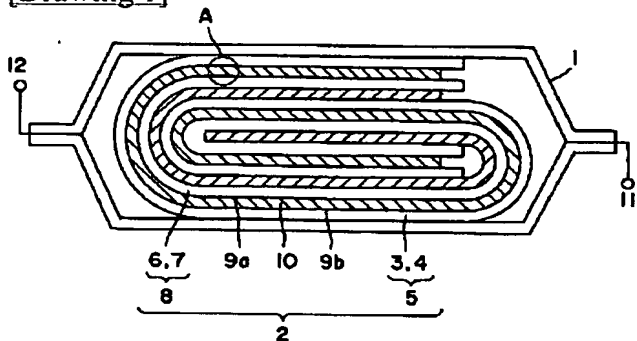
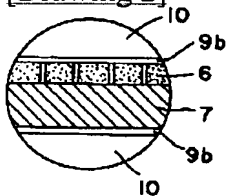
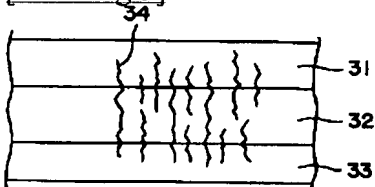
**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DRAWINGS**

---

**[Drawing 1]****[Drawing 2]****[Drawing 3]**

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

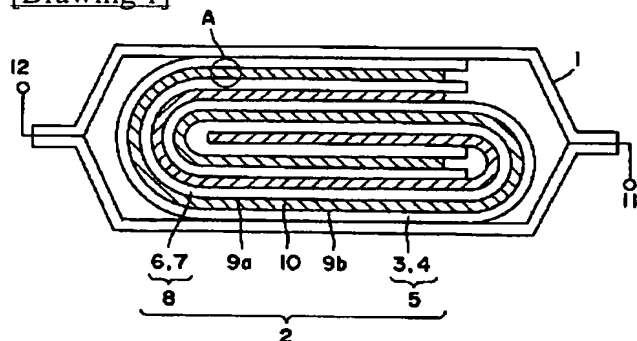
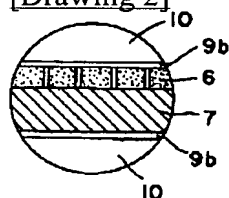
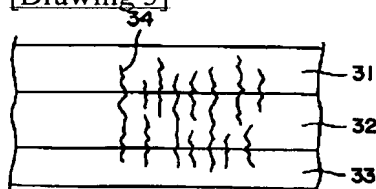
JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DRAWINGS**

---

**[Drawing 1]****[Drawing 2]****[Drawing 3]**

---

[Translation done.]